

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-169808

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00		N		
B 0 1 J 13/00		A		

審査請求 有 請求項の数20 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-126361	(71)出願人	592163240 ロレアル フランス国、75008・パリ、リュ・ロイアル、14
(22)出願日	平成7年(1995)5月25日	(72)発明者	ナタリー・コラン フランス国、92330・ソー、リュ・ド・バノー、14、レシダンス・“ル・ドーフイーヌ”
(31)優先権主張番号	9 4 0 6 8 9 9	(72)発明者	デイデイエ・カンドー フランス国、91570・ビーヴレ、リュ・ド・ラ・フォンテーヌ、5ビ
(32)優先日	1994年6月6日	(74)代理人	弁理士 八木田 茂 (外1名)
(33)優先権主張国	フランス (F R)		

(54)【発明の名称】 界面活性剤を含有していない油中水型エマルジョン

(57)【要約】 (修正有)

【目的】皮膚の化粧処理(栄養補給、水和、保護)に使用されるエマルジョン及び皮膚の疾患(乾燥皮膚)の処置用のクリームの調製に使用されるエマルジョンの提供。

【構成】ポリアルキルシラセスキオキサンの微細な固体球状粒子を含有する油中水型エマルジョンであって、界面活性剤を含有していないこと、前記粒子が油性相への水性相の分散を確実にするものであること及び100 nm～20 μmの直径をもつ水の微小球を有する油中水型エマルジョン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキルシラセスキオキサンの微細な固体球状粒子を含有する油中水型エマルジョンであって、界面活性剤を含有していないこと、前記粒子が油性相への水性相の分散を確実にするものであること及び100 nm～20 μmの直径を有する水の微小球を有することを特徴とする油中水型エマルジョン。

【請求項2】 有機溶媒を含有していない請求項1記載のエマルジョン。

【請求項3】 ポリアルキルシラセスキオキサン粒子が、ハロゲン化されているよいアルキルシランを用いて熱分解法シリカを表面処理することによって得られるものである請求項1又は2に記載のエマルジョン。

【請求項4】 前記アルキルシランが、ハロゲン化されたメチルシランである請求項3記載のエマルジョン。

【請求項5】 前記粒子が14 nm未満の直径をもつものである請求項1～4のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項6】 ポリアルキルシラセスキオキサンの粒子がアルコキシアルキルシランを重合させることによって得られるものである請求項1又は2に記載のエマルジョン。

【請求項7】 前記アルコキシアルキルシランがトリアルコキシメチルシランであってそのアルコキシ基が炭素原子1～5個を含有するものである請求項6に記載のエマルジョン。

【請求項8】 前記粒子が100 nm～800 nmの直径をもつものである請求項1、2、6及び7のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項9】 前記粒子がエマルジョンの全重量に対して1重量%～20重量%に相当するものである請求項1～8のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項10】 前記粒子がエマルジョンの全重量に対して1重量%～10重量%に相当するものである請求項1～9のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項11】 前記油性相がエマルジョンの全重量に対して40重量%～80重量%に相当するものである請求項1～10のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項12】 前記油性相が非極性である油及び/又は0.015 Pa.sよりも低い粘度をもつ油を含有するものである請求項1～11のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項13】 非極性である油及び/又は0.015 Pa.sよりも低い粘度をもつ油が揮発性シリコンである請求項12に記載のエマルジョン。

【請求項14】 非極性である油及び/又は0.015 Pa.sよりも低い粘度をもつ油が油性相の少なくとも50重量%に相当するものである請求項12又は13に記載のエマルジョン。

【請求項15】 化粧品組成物及び/又は皮膚科組成物

物からなる請求項1～14のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項16】 親油性ゲル化剤、親水性活性物質、親油性活性物質、安定化剤、酸化防止剤、香料、充填剤、尹光剤、着色剤物質及び脂質細胞の中から選択される補助剤の少なくとも1種を含有する請求項1～15のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項17】 皮膚の化粧品処理に使用される請求項1～16のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項18】 皮膚の皮膚科処置用のクリームとして使用される請求項1～16のいずれか1項に記載のエマルジョン。

【請求項19】 請求項1～16のいずれか1項に記載のエマルジョンを皮膚に施用することからなることを特徴とする化粧品処理方法。

【請求項20】 油性相に水性相を分散させ、このようにして得られたエマルジョンであって界面活性剤を含有していないエマルジョン（但し、該エマルジョンの微小球は100 nm～20 μmの直径をもつものである）を安定化させる方法において、ポリアルキルシラセスキオキサン粒子を使用することを特徴とするエマルジョンを安定化させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、界面活性剤を含有していない新規な油中水(W/O)型エマルジョンに関する。このエマルジョンは特に皮膚（全身、顔面）の化粧品処理の白色又は着色クリーム（クリーム）の形状である。また、このクリームは皮膚の皮膚科処理にも使用し得る。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】化粧品分野では、油中水型エマルジョンからなるクリームが常用される。なぜならば、該クリームが皮膚の表面で、表皮を經由して(transpidermal)水分が失われるのを防止する被膜であって且つ外部の攻撃から皮膚を保護する被膜を形成することを可能にするからである。これらのエマルジョンは、油性相に分散させた水性相と、得られた分散物を安定化させる界面活性剤とを含有してなる。しかしながら、これらのエマルジョンは界面活性剤を含有するという不都合をもつ。界面活性剤はそれ自体がある種の皮膚に対して刺激性を示し得ることが知られている。

【0003】また、慣用的には、これらのエマルジョンは該エマルジョンの全重量に対して油を25重量%～30重量%含有しており、この割合は多量の親油性活性物質を配合することが所望される場合には不十分であると認められる場合が多い。さらにまた、該エマルジョンが油を相当に高い割合で含有する場合には、該エマルジョンの外側の相が脂質相であることから、該エマルジョンは使用者にとって非常に脂ざっていると思われる。

【0004】従って、これまでに知られているエマルジョンが有する不都合を示さず、特に界面活性剤を含有せずしかも施用した際に脂ぎった感触をもつことなしに多量の油を含有する油中水型エマルジョンに対する継続した要求がある。

【0005】

【課題を解決するための手段並びに発明の作用及び効果】本発明のエマルジョンは以下に記載の不都合を克服することを可能にする。実際に、本出願人は意外にも、エマルジョンを安定化させるシリコン球状粒子(des particules spheriques siliconees)を用いることによって、界面活性剤を含有していない油中水型エマルジョンを得ることができることを認めた。前記の油中水型エマルジョンは、多量の油にもかかわらず心地好い肌理すなわち感触(texture)を有し、粉末状で非常に滑らかな感触を有し且つ爽やかな印象を与える。

【0006】従って、本発明の要旨によれば、ポリアルキルシラセスキオキサン(polyalkylsilsesquioxane)の微細な固体球状粒子を含有する油中水型エマルジョンであって、界面活性剤を含有していないこと、前記粒子が油性相中への水性相の分散を確実にするものであること及び100 nm〜20 μ mの直径をもつ微小球(desglobes)を有することを特徴とする油中水型エマルジョンが提供される。さらにまた、前記エマルジョンは化粧料及び/又は医薬に許容し得る媒質(milieu)を含有するのが都合がよい。

【0007】また、本発明の別の要旨によれば、皮膚の化粧処理(栄養補給、水和、保護)に使用されるエマルジョン及び皮膚の疾患(乾燥皮膚)の処置用のクリームの調製に使用されるエマルジョンが提供される。

【0008】また、本発明のさらに別の要旨によれば、前記のエマルジョンを皮膚に施用することからなる皮膚の化粧処理方法が提供される。

【0009】勿論、表面処理することによって疎水性にされた微細なシリカ粒子を用いて界面活性剤を含有していない分散物を安定化させることは、Levineの論文[Colloids and Surfaces, 38, 325-343(1989), "Stabilization of emulsions by fineparticles. 1. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface (微細粒子によるエマルジョン)の安定化: I. 連続相と油/水・界面の間の粒子の分配"]により知られている。しかしながら、この論文は化粧料分野の当業者をして本発明に至らしめることを可能にするものではない。その理由は、一方では、この論文は全く異なる技術分野すなわち重油及びビチューメン(bitumens)の分野に関するものであるからであり、他方では、該論文に示されている数値は3相からなる液体系に至らしめるものであるが、均質系に至らしめるものではないからである。さらに、得られる分散物は粗い分散物であってその中の水滴は肉眼でみることができ。定義によれば、化

粧料エマルジョンは2相のうちの一方の相が他方の相に分散した微細で、均質な分散物であり、実際、その微小球は100 nm〜20 μ mの直径を有する。

【0010】従って、エマルジョンはその成分及び/又はその割合が変化するときに容易に壊れることが周知であることから、当業者が化粧料エマルジョンを安定化させるためにかかる粒子を用いる理由はなかった。

【0011】さらにまた、フランス国特許出願公開第2208642A号明細書には、異なる2つの相を有する液状化粧料組成物であって、その一方の相が水と有機溶媒(エタノール又はプロパノール)からなり、他方の相が油からなり、微細粒子がこの2つの相の界面にあるものである液状化粧料組成物が記載されている。該粒子は無機物質又は合成有機物例えればポリ塩化ビニルからなる。これらの粒子はハイドロアルコール性媒体中で油の複数の玉(bille)の形成を促進させることを意図するものである。

【0012】得られた生成物すなわち2相からなる組成物の型により、及びアルコールが存在することにより、このフランス国特許出願公開明細書は当業者をしてシリコン粒子(des particules siliconees)を用いてアルコールを含有していない油中水型エマルジョンを安定化させることに至らしめるものではない。本発明においては、できるだけ刺激が少なく従ってアルコールが存在しない均質なエマルジョンであって、しかも刺激性であると認め得るアルコール又は界面活性剤を含有している2相からなる組成物ではない、均質なエマルジョンを得るための試みがなされる。

【0013】さらに、フランス国特許出願公開第2208642A号明細書に記載の粒子は、その性質及びその大きさからみて、油中に水を乳化させることを可能にする本発明の粒子とは異なる。

【0014】さらにまた、本発明の要旨によれば、油性相に水性相を分散させ、得られたエマルジョンであって界面活性剤を含有していないエマルジョン(但し、該エマルジョンの水の微小球は100 nm〜20 μ mの直径を有するものである)を安定化させる方法において、ポリシラセスキオキサン粒子を使用することを特徴とするエマルジョンを安定化させる方法が提供される。

【0015】本発明の粒子は、特に熱分解シリカを表面処理することによるか、又はアルコキシアルキランを重合させることによるかいずれかにより製造される。これらの方法により後記の式(A)に対応する粒子が生成される。

【0016】熱分解法シリカの表面処理はハロゲン化されていてもよいアルキルシラン(但し、そのアルキル基は炭素原子1〜4個を含有するものである)の助けによって実施し得る。アルキル基はメチル基であるのが好ましい。

【0017】前記の表面処理は、例えばメチルシラン又

はハロゲン化されたメチルシラン特に Me_3SiCl 又は Me_2SiCl_2 あるいは MeSiCl_3 を用いて行われる。本発明で使用し得るこの型の粒子としては、Degussa 社からAerosil R805、Aerosil R812及びAerosil R794という名称で販売されているものを挙げ得る。

【0018】アルコキシアルキルシランの重合は、アルコキシアルキルシラン(但し、そのアルコキシ基は炭素原子1〜5個を含有するものであり、アルキ基は炭素原子1〜4個を含有するものである)から出発することによって行い得る。アルコキシアルキルシランはトリアルコキシメチルシランであるのが好ましく、トリメトキシメチルシランであるのがさらに好ましい。かかる重合方法は欧州特許出願公開第293795A号明細書に記載されている。本発明で使用し得るこの型の粒子としては、To shiba 社からTospearl 103、Tospearl 105及びTospearl 108という名称で販売されているものを挙げ得る。

【0019】これらの粒子はこれらを含有する組成物に良好な延展性及び防腐性を付与することが知られている。この主題に関しては、特開第51-48120号明細書が参照し得る。しかしながら、この公報においては界面活性剤の使用が不可欠である。さらに、以下の比較例によって明らかにされるように、この公報に記載されたポリアルキルシラセスキオキサン粒子の全てがエマルジョンを安定化するのに適しているとは限らない。

【0020】エマルジョンを安定化することを可能にするためには、本発明で使用し得るポリアルキルシラセスキオキサン粒子は7〜800 nmの範囲内の直径、特に14 nmよりも小さい直径を有するものでなければならず、例えば該粒子が熱分解法シリカの表面処理によって得られるものである場合には7〜12 nmの直径、該粒子がアルコキシアルキルシランの重合によって得られるものである場合には100 nm〜800 nmの直径を有するものでなければならない。

【0021】本発明のエマルジョンは、例えばエマルジョンの全重量に対して前記の球状粒子を1重量%〜20重量%、好ましくは1重量%〜10重量%、さらに好ましくは2重量%〜5重量%を含有する。

【0022】エマルジョン中に導入し得る油の量は、エマルジョンの全重量に対して40重量%〜80重量%に相当し得る。実問題として、その量は前記球状粒子の供給源に左右される。

【0023】前記の球状粒子が熱分解法シリカの表面処理によって得られるものである場合には、油性相はエマルジョンの全重量に対して50重量%〜80重量%、好ましくは60重量%〜75重量%の範囲内であり得る。

【0024】前記の球状粒子がアルコキシアルキルシランの重合によって得られるものである場合には、油性相はエマルジョンの全重量に対して40重量%〜60重量%、好ましくは45重量%〜55重量%の範囲内であり得る。

油性相：

【0025】一般的に、油をさらに多く配合しようとする場合には、油性ゲル化剤を添加し得る。該ゲル化剤は良好なエマルジョン安定性を維持しながら且つこのエマルジョンを皮膚に施用する際には脂ざった外観を回避しながら油の量を増やすことが可能になる。挙げ得る油性ゲル化剤は、変性クレー例えバントン(bentonite)すなわちベントナイト、脂肪酸の金属塩例えばステアリン酸アモンニウム、疎水性シリカ及びステアリン酸のグリコールエステル類例えばGuardian社からUnitwixという名称で販売されているステアリン酸のアセチル化グリコールエステルである。

【0026】本発明で使用し得る油としては、植物油(アンス油)、動物起源の油、鯊油(ワセリン油)、合成油(ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸オクチル)、シリコン油及び/又は非炭化油が挙げ得る。非極性である油及び/又は低分子量をもつ油を用いるのが好ましく、特に、軽質油(light oil)例えばイソヘキサンデカン及び揮発性シリコン類、例えばシクロメチコン(cyclomethicone)類を用いるのが好ましい。軽質油は、0.015 Pa.sよりも低い粘度又はそれに匹敵する粘度をもつ油である。非極性である油及び/又は0.015 Pa.sよりも低い粘度又はそれに匹敵する粘度を示す油は、油性相の少なくとも50重量%に相当するのが好ましい。

【0027】エマルジョンの稠度を高めるために、エマルジョンの油性相はさらに別の脂質物質例えば脂肪酸、脂肪アルコール及びワックス類を含有し得る。

【0028】本発明のエマルジョンは、頭皮を含めて皮膚の多数の化粧処理及び/又は皮膚科処理に特に皮膚のケア及びメークアップに用途が見出される。

【0029】公知のようにして、本発明のエマルジョンは化粧料の分野で常用の補助剤、例えば親水性活性物質、親油性活性物質、安定化剤、酸化防止剤、香料、充填剤、尹光剤、着色物質及び脂質小胞を含有し得る。これらの補助剤はその性質に応じてエマルジョンに常用の割合で、例えばエマルジョンの全重量に対して0.01重量%〜10重量%で使用され、しかも該補助剤はその性質に応じてエマルジョンの水性相又は油性相に配合される。

【0030】エマルジョン中に多量の油をさせる限り存在させる結果として、該エマルジョン中に親油性活性物質を配合することがより一層容易である。本発明で使用する親油性活性物質としては、特に脂溶性ビタミン類例えばトコフェロール(ビタミンE)及びそのエステル類、レチノール(ビタミンA)及びそのエステル類並びにビタミンFを挙げ得る。

【0031】

【実施例】本発明の組成物を以下の実施例により例証する。実施例において、量的割合は重量%で示した。

【0032】実施例1：クリーム

シクロメチコン	38.4 %
アンズ油	5.0 %
ポリメチルシラセスキオキサン粒子	
(Toshiba社から販売されているTospearl 103; 直径: 300 nm)	5.0 %
プロピルパラベン (安定化剤)	0.1 %
水性相:	
グリセリン	3.0 %
メチルパラベン (安定化剤)	0.2 %
水	全体を100%にする量

調製方法は、25℃で磁性攪拌しながら、前記油性相にポリメチルシラセスキオキサンを分散させ、次いでこのようにして得られた油性相に、Moritz装置を用いて高速(3000回転/分)で攪拌しながら水性相を導入することからなる。微細液状エマルジョンが得られ、その中の水

の微小球は約1 μm の直径を有していた。該エマルジョンは特に昼間用クリーム(creme de jour)として使用可能である。

【0033】比較実施例1:

油性相:	
シクロメチコン	38.4 %
アンズ油	5.0 %
ポリメチルシラセスキオキサン粒子	
(Toshiba社から販売されているTospearl 240; 直径: 4000 nm)	5.0 %
プロピルパラベン (安定化剤)	0.1 %
水性相:	
グリセリン	3.0 %
メチルパラベン (安定化剤)	0.2 %
水	全体を100%にする量

この調製方法は実施例1に記載の方法と同じである。非常に粗い(grossiere)エマルジョンが得られ、その中の水の微小球は10~50 μm の直径を有し、油の溶出(releas-

age)が生じていた。すなわち油がエマルジョンから分離し、表面に浮き出していた。

【0034】実施例2: クリーム

油性相:	
シクロメチコン	66.9 %
アンズ油	5.0 %
ポリメチルシラセスキオキサン粒子	
(Degussa社から販売されているAerosil R812; 直径: 7 nm)	5.0 %
プロピルパラベン (安定化剤)	0.1 %
水性相:	
グリセリン	3.0 %
メチルパラベン (安定化剤)	0.2 %
水	全体を100%にする量

調製方法は実施例1に記載の方法と同じ方法である。かなり微細な液状エマルジョンが得られ、その中の水の微

小球は10~50 μm の直径を有し、全く安定であった。

【0035】比較実施例2:

油性相:	
シクロメチコン	66.9 %
アンズ油	5.0 %
ポリメチルシラセスキオキサン粒子	
(Degussa社から販売されているAerosil R972; 直径: 16 nm)	5.0 %
プロピルパラベン (安定化剤)	0.1 %
水性相:	
グリセリン	3.0 %
メチルパラベン (安定化剤)	0.2 %
水	全体を100%にする量

この調製方法は実施例1に記載の方法と同じである。粗い

エマルジョンが得られ、その中の水の微小球は約5~10

110nmの直径を有し、油の滲出が生じていた。

【0036】実施例3：クリーム

油性相：

シクロメチコン	28.4 %
アズ油	5.0 %
ベントン	10.0 %
ポリメチルシラセスキオキサン粒子 (Toshiba社から販売されているTospearl 103；直径：300 nm)	3.5 %
アロピルバラベン（安定化剤）	0.1 %

水性相：

グリセリン	3.0 %
メチルバラベン（安定化剤）	0.2 %
水	全体を100%にする量

調製方法は、25℃の温度で磁性攪拌しながら、ベントンをすなわちベントナイトを含有していない前記油性相にポリメチルシラセスキオキサンを分散させ、次いでこのようにして得られた油性相に、Moritz装置を用いて高速（3000回転/分）で攪拌しながら水性相を注ぎ、次いでベントンを加えることからなる。微細エマルジョンが得られ、その中の水の微小球は800 nmの直径を有し、該エマルジョン特に昼間用クリームとして使用し得るかなり粘稠なゲル化白色クリームを形成する。これは特に正常な皮膚及び乾燥皮膚に適している。

【0037】得られたクリームを、化粧料の分野を専門

に扱う31人のパネラーにより試験した。パネラーの顔に該クリームを塗り1日それを保持させた。クリームは塗り心地がよく、粘つかず、余り脂ぎっておらずしかも温和であると判定された。

【0038】式(A)で表わされる粒子の調製法：下記の式(A)で表わされるポリアルキルシラセスキオキサン(polyalkylsilsequioxane)粒子は、下記の反応式に従って、熱分解法シリカをハロゲン化されていてもよいアルキルシラン例えば Me_3SiCl 又は Me_2SiCl_2 を用いて表面処理するか、あるいはアルコキシアルキルシラン例えばトリアルコキシメチルシランの重合によって製造し得る。

